

REC'D 06 APR 2001

PCT/JP01/01259

WIPO PCT

日本国特許庁

27.03.01

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2001年 2月14日

出願番号
Application Number:

特願2001-036285

出願人
Applicant(s):

農林水産省農業工学研究所長
東武化学株式会社

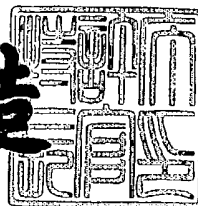
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 3月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3019823

特 2 0 0 1 - 0 3 6 2 8 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 101XX003

【提出日】 平成13年 2月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市観音台2-1-2 農林水産省農業工学
研究所内

【氏名】 藤森 新作

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県幸手市大字幸手3826-3 東武化学株式会社
内

【氏名】 小堀 茂次

【特許出願人】

【持分】 001/002

【識別番号】 391027136

【氏名又は名称】 農林水産省農業工学研究所長

【特許出願人】

【持分】 001/002

【識別番号】 000221672

【氏名又は名称】 東武化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100063897

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 馨

【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

【識別番号】 100076680

【弁理士】

【氏名又は名称】 溝部 孝彦

特2001-036285

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 10,500円

【その他】 国以外のすべての者の持分の割合1/2

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セメント組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 珪酸、アルミナ、酸化鉄の何れか 1 種以上を 5 ～ 2 5 重量% 含む酸化マグネシウム 1 0 0 重量部に対し、リン酸塩 3 ～ 3 5 重量部、石膏 2 ～ 3 0 重量部及びオキシカルボン酸又はケトカルボン酸 0 . 0 0 5 ～ 7 重量部を配合したセメント組成物。

【請求項 2】 請求項 1 の同一化学組成物を一部熔融してなる、珪酸、アルミナ、酸化鉄の何れか 1 種以上を熔融成分として含む珪酸マグネシウムを主体とする固溶体粉砕物に、無水リン酸塩、石膏及びオキシカルボン酸又はケトカルボン酸の何れか 1 種以上を別途添加してなるセメント組成物。

【請求項 3】 請求項 1 の同一化学組成物を一部熔融してなる、珪酸、アルミナ、酸化鉄の何れか 1 種以上を熔融成分として含むマグネシウムアルミネートを主体とする固溶体粉砕物に、無水リン酸塩、石膏及びオキシカルボン酸又はケトカルボン酸の何れか 1 種以上を別途添加してなるセメント組成物。

【請求項 4】 請求項 1 記載のセメント固化材 1 0 0 重量部に対し、カルシウムアルミネート 0 . 5 ～ 2 0 重量部を添加してなるセメント組成物。

【請求項 5】 請求項 1 記載のセメント固化材 1 0 0 重量部に対し、アルミナ 3 ～ 3 0 重量部を添加してなるセメント組成物。

【請求項 6】 請求項 1 記載のセメント固化材 1 0 0 重量部に対し、珪酸アルミニウム 3 ～ 3 0 重量部を添加してなるセメント組成物。

【請求項 7】 請求項 1 記載のセメント固化材 1 0 0 重量部に対し、無機凝集剤又は高分子凝集剤を 0 . 0 0 1 ～ 5 重量部添加してなるセメント組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポルトランドセメントの欠点を改良した低 pH 及び 6 価クロム溶出のない環境対策セメント組成物（尚、以下の明細書ではセメント組成物をセメント固化材と言う場合がある）である。

【0002】

【従来の技術】

ポルトランドセメントは6価クロムが50ppm溶出し、環境庁告示第46号の1.5ppm以下に対して、大量に6価クロムが溶出している現状である。また、pH14の強アルカリ性が長期にわたり溶出するため、環境悪化及び景観破壊をもたらすとされている。更に、近年コンクリート骨材の枯渇が進行し、砂利、砂を使用しないコンクリート成型物が求められている。一方、河川、池、湖水底に蓄積する汚泥対策が容易に進行せず、汚泥蓄積による水環境は大きな社会問題になっている。

【0003】

これらの対策として、6価クロム対応セメント、中性セメント、中性固化材、高分子凝集剤、超吸水性樹脂などを利用した環境対策が行われているが、十分な結果が得られていない現状である。従来から中性セメントとしてはリン酸マグネシヤセメントが上市されてはいるが、コストが高く部分的利用が限界で、セメントとして利用するよりも接着剤として利用されている。この理由は、その化学組成がボビーライトでリン酸と酸化マグネシヤの比率が1:1~2:3モルで、凝結時間の調節が困難でポルトランドセメントのポットライフに比較して非常に早い凝結を示す製品が多いためである。

【0004】

ソイルセメント、高硫酸塩系固化材、石灰系土質安定材においても、これらを使用した固化物は、土質により強度発現が極端に悪い場合があり、泥炭、黒ボク、酸性火山灰などに対応出来ない場合があり、特に高有機汚泥処理には凝固性の良好な再利用可能な処理剤が望まれている。又、従来からコンクリート骨材が枯渇しつつあり、粘土、シルト、マサ土、火山灰などをセメント骨材に利用するためには、これらを良く固化させる新規セメントが求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

環境基準ではpH5.5~8.5の範囲で、環境庁告示第46号の重金属類及びシアン、有機塩素化合物等を溶出させないことが好ましいが、ポルトランドセ

メントの様に pH が高い場合もしくは酸性の場合には、鉛又はカドミウムの何れか一方を安定化すると、一方が溶出する様になる反面性を持ち、中性固化が要求されているが、これに対応可能な固化材がなく pH 3.5～10.0 範囲であれば、キレート剤の効果が期待出来るため、弱アルカリ域の固化材であれば目的を達成可能である。又、汚泥は 500% 程度の含水率を 60% まで低下させる固化材が利用出来ると容易に湖底の汚泥を処理出来ることが各種の実験で知られており、湖底の沈殿汚泥をそのまま水と分離する事なく固化させて処理し、汚泥処理固化物を肥料として再利用できる pH 域が望まれている。ポルトランドセメントを使用したコンクリートは、水中生物を長期間付着させず河川護岸ブロック、テトラポット、魚礁などを従来のコンクリートに代わるもので構築することが要求されており、一部蛇籠などを利用することが行われている。又、水路や河川の堤防などは、草刈りを年間 2 回以上行うことで保存処置が行われ、草の徒長を抑制して草刈り回数を低減させることが要望されている。更に農業土木では、畦や農道及び水路の防草及び漏水防止のため、ソイルセメントなどを使用することが行われたが、pH 問題と土壌固化能力が悪く現在では施工例が減少している。土質安定工法では、土木建築基礎の土壌固化を深層攪拌又は表層固化で安定化する方法が行われているが、セメント系固化材では pH と 6 価クロム問題、石灰系では pH 問題があり地下水汚染危険性が指摘されている。以上の問題解決には従来のセメント系、石灰系固化材を使用することで解決出来ない問題が多い。以上の様な課題解決には弱アルカリ性で広範囲の土壌を固化させることが可能で、生物的環境に適用可能な新規セメントの提供が必要であった。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、酸化マグネシウム中、軽焼マグネシヤが各種のリン酸塩特にリン酸肥料と特定の比率内で良く反応し、反応制御のために石膏及びオキシカルボン酸、ケトカルボン酸の存在下で適度な凝結時間を有し、ポルトランドセメントに匹敵する強度を示すことを見出し、更に同一化学組成の固溶体でも同様なリン酸塩との反応が起こることを発見し、本発明を完成した。すなわち、従来用いられていたリン酸マグネシヤセメントの化学当量的組成ではなく、非化学当量的

に軽焼マグネシヤとリン酸塩を使用する方法において、軽焼マグネシヤ、リン酸塩重量比率が100:3~35の範囲にあることを特徴の一つとしている。これは、固溶体の主成分が珪酸マグネシウムの場合でも同様であり、従来のリン酸マグネシヤセメント組成の $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ボビーライト) リン酸塩重量比率が100:120であることとは、全く異なった化学組成である。しかも、固化反応を制御する方法として、石膏及びオキシカルボン酸又はケトカルボン酸を添加することにより、強度の増進が図れる。本発明に用いることのできるオキシカルボン酸、ケトカルボン酸としてはクエン酸、グルコン酸、ケトグルコン酸等が挙げられるが、クエン酸が最も望ましく、以下、クエン酸を代表例として説明する。また、これらは、無水物、各種塩として配合することもできる。

【0007】

更に、初期強度を増大する方法として、カルシウムアルミネートとアルミナ、珪酸アルミ、硫酸第一鉄、塩化第一鉄などを添加し、高含水汚泥又は有機汚泥には、無機凝集剤及び高分子凝集剤を併用する方法で、石灰系を用いた従来方法に比較して汚泥の固化能力を非常に改善することが可能になった。

【0008】

即ち、本発明は、珪酸、アルミナ、酸化鉄の何れか1種以上を5~25重量%含む酸化マグネシウム100重量部に対し、リン酸塩3~35重量部、石膏2~30重量部及びオキシカルボン酸又はケトカルボン酸0.005~7重量部を配合したセメント組成物である。

【0009】

【発明の実施の形態】

消石灰、生石灰、焼成ドロマイト、軽焼マグネシヤなどをリン酸肥料と混合又は同時に施肥することは、土壤の固化を来すことで従来は禁止事項となっていた。この理由はリン酸カルシウム又はリン酸マグネシウムが生成して土壤固化を来す原因となっていたためである。しかるに、これをセメントとして利用する方法がなく、本発明者らは鋭意この原理に基づき研究を重ね、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ よりpHが低く抑えられリン酸のpH緩衝作用により安全なpH領域を維持でき、しかも、軽焼マグネシヤの固化剤となるリン酸塩を見出した。既に軽焼マグネシヤの

自硬性は知られているが、高い強度を要求するには適しておらず、従来はオキシクロライドセメント、リン酸マグネシヤセメントとして利用する方法があったが、耐水性及び凝結時間などに難点があり、しかも価格が高く、ポルトランドセメントと比較すると限られた市場性であったが、リン酸源としてリン酸肥料又はリン酸塩を利用して添加量を少なくする方法で、ポルトランドセメントと大差のない物性と価格を実現した。

【0010】

本発明における軽焼マグネシヤ及びリン酸肥料及びリン酸塩はクエン酸可溶性を有し、組成物中に0.005～7.0重量部のクエン酸を含有するため、軽焼マグネシヤ及びリン酸肥料及びリン酸塩の水溶解度が大きくなり、活性化されて反応性が向上しフロー値が向上し凝結時間の調節を可能とする現象が見られる。このため水溶性リン酸もしくは水不溶性リン酸にかかわらず固化反応生成物が得られ、共存する軽焼マグネシヤもクエン酸可溶であるため、必須成分として本反応にクエン酸が必要不可欠である。又更に、石膏成分は、ポルトランドセメントと同様に軽焼マグネシヤの水和を調節する作用があり、無水石膏、半水石膏、2水石膏、硫酸マグネシウムを用途により使い分けることが出来る。

【0011】

本発明の請求項1に示すセメント組成物において、使用する酸化マグネシウムとしては軽焼マグネシヤが適しており、その粒径が60～360メッシュ、組成物中のMgO含量は40～85%、MgO原料純度は65～98%が好ましく、5～25%SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃を不純物として含んでもよい。

【0012】

又、更にpHを低下させ、更に生産性及びコストを低減し強度を改善する手段として、ポルトランドセメントの製造方法におけるCaをMg置換して珪酸マグネシウム（エンスタタイト、ホルステライト、コーラジェライト混融物）、もしくはアルミナセメントの製造方法におけるCaをMg置換してマグネシウムアルミネート（ペリクレス、スピネル）として固溶体融点低下に鉄を添加した、マグネシウムフェロアルミニウム固溶体を含む固溶体を製造し、この粉末にリン酸塩を作用させる方法がある。

【0013】

リン酸塩を効果的に活用する方法として、水溶性リン酸肥料として、重過リン酸マグネシウム>重過リン酸石灰>過リン酸石灰の順に使用しやすく、凝結の速い配合組成には尿素リン酸マグネシウム、リン酸アンモニウム・マグネシウム、酸性リン酸マグネシウム、酸性リン酸カルシウム・マグネシウムを使用することができ、急結性を避ける場合は珪藻土等の多孔質無機物に吸着させて徐放性とするか、200℃以上に加熱処理してメタリン酸とする方法が行える。クエン酸溶解性は、メタリン酸マグネシウム>メタリン酸石灰>熔リン>トーマスリン肥などである。リン酸塩の組成物中の添加量である3～35重量部は、 P_2O_5 含有量によりおおむね決定され、水溶性もしくはクエン酸溶解性の溶解度によって添加量が決定されるが、これらリン酸塩の粉末度が200～500メッシュの粒度範囲を越える粒度では必ずしもクエン酸添加量を必要最小限にとどめても反応性が悪化しないため、クエン酸添加量を0.005～7重量部とすることができる。以上のリン酸化合物は単独又は2種類以上を混合して使用し、用途により数種類の組成物として使用する。

【0014】

次に、本発明に使用する石膏は、無水石膏、半水石膏、2水石膏、硫酸マグネシウムを用途により使い分け、汚泥処理には無水石膏を、急結性には半水石膏を、遅延性を重視するには2水石膏を使用する。

【0015】

本発明のセメント組成物における化学成分中、固溶体を形成するものとして $3MgO \cdot SiO_2$ 、 $3MgO \cdot Al_2O_3$ 、 $MgO \cdot Al_2O_3$ もしくは、 $NaO \cdot 2MgO \cdot SiO_2 \cdot 3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ を固溶体とするクリンカーを製造し、粉碎物に前記リン酸塩、石膏、クエン酸を添加する方法が行える。 MgO 成分としてマグネサイト及びブルサイト又は酸化マグネシウム、マグネシウムドロソ、塩化マグネシウムを主原料とし、補助原料として $MgO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 、原料鉱石として苦土ヒル石、苦土カンラン石、ガン火輝石、緑泥石、パイロープ、滑石、蛇紋岩、セピオライト、直セン石、セン晶石等を原料として、長石、粘土又は鉄源としてCrを含まない酸化鉄、塩化鉄、硫酸第一鉄、鉱滓

、鉄鉱石などのほか5%以下のCa又はMnを含んでもよい。セメント水硬性各比率係数はポルトランドセメント型ではCaOをMgOに置換した係数で、水硬率は1.26~2.0、マグネシウム比は2.5、化学指数1.0以下、珪酸率2.0~3.0、活動係数3.0~4.0、酸化鉄・アルミナ比は1.5~2.0、マグネシウム指数は1.09、セメント指数は5.0、酸性係数7.5、マグネシウム飽和度、ヘッス数、スピントル数各々100になるよう配合する。最も単純な熔融組成はマグネサイト130重量部、粘土及び珪石30重量部、鉍滓8重量部を混合して1500に加熱溶解して冷却後に粉碎して、300メッシュ以上に粉碎し、これに石膏4~5重量部及び上記リン酸塩3~35重量部、クエン酸0.005~7重量部を添加してセメントとする。このクリンカー組成においてマグネサイトを適量蛇紋岩に置換し、粘土及び珪石中の SiO_2 を蛇紋岩で補い、 Al_2O_3 原料として粘土、ボーキサイトに、鉍滓をクロムの含まない鉄又はリン酸処理した鉍滓を使用する。得られる固溶体化学組成は、 $3\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を多く生成するようにMgO含有量を大きく取る必要があり、水硬性を上げるためにNa量を1%程度に上げることが好ましい。

【0016】

マグネシウムアルミネート型では、 $3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分として、 $2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ （ペリクレス）、 $3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を含んでもよい。しかし $3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $12\text{MgO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の共融物が好ましく、珪酸又は酸化鉄として3%~10%を含むと融点が低下して、製造が容易となることはアルミナセメントと同様である、本用途は耐火性を考慮しないため、 $\text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比でよく水和性を上げるためにはMgO過剰のモル比が好ましいが、より低温熔融性を考慮すると $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とし、鉄比を上げることが製造しやすい。原料鉍物は酸化マグネシウム、マグネシウムドロス、塩化マグネシウム、水酸化マグネシウムをMg主原料とし、ボーキサイト、アルミドロス、水酸化アルミをAl原料とするが、コストを低減するために蛇紋岩などを利用することができる。製法は80メッシュ以下に粉碎した原料を水40%以下でブケットにして焼成温度は1200℃~1700℃で6時間加熱熔融して

クリンカーを得る。これを粉砕して500メッシュ以下にして使用する。また、必要に応じて、請求項1、請求項2、請求項3のセメント組成物を混合して使用することもできる。反応固化剤であるリン酸塩は、軽焼マグネシヤと異なり反応性が低く、低アルカリのため、ピロリン酸の使用は困難であるが、酸性リン酸塩又は無機多孔質吸着リン酸を使用できる。上記リン酸塩を $MgO \cdot Al_2O_3$ の100重量部に対し3～35重量部、好ましくは5～15重量部添加し、石膏3重量部、クエン酸0.05～5重量部を添加してセメント組成物とする。

【0017】

本発明のセメント固化材は、凝結促進剤としてカルシウムアルミネートを0.5～20重量部添加することで凝結時間を速めることができ、pHを大きく上げない範囲で使用することができる。カルシウムアルミネートの成分は $C_{12}A_7$ 、 C_4A_7 、 C_3A 、 CA 及び石膏を含む固溶体でもよい。これらを添加することで無添加系よりも極めて早く凝結させることができ、超早強ポルトランドセメントに近い凝結と早期強度を実現できる。

【0018】

本発明のセメント固化材は、アルミナ特に活性アルミナ又はアルミナを含有する、焼成ボーキサイト、水酸化アルミなどを添加して、凝結時間を速めると共に高含水汚泥の吸水性を高めることができる、添加量は、3～30重量部で、好ましくは5～10重量部である。

【0019】

本発明のセメント組成物は、珪酸アルミ化合物であるカオリン、酸性白土、クレー、アロファン、加水ハロサイト、モンモリナイトを添加して、固化性を向上させ粘性を付与して、ポルトランドセメントでは実現できない塑性と風合いを出すことができる。添加量は3～30重量部で陶器の様な固化物の風合いを出す場合は、10～30重量部を使用し、水中非分離性を要求する場合は、3～10重量部が好ましい範囲である。

【0020】

本発明のセメント固化材に無機又は高分子凝集剤を併用する方法において、従来の石灰又はセメント系無機物は良好なフロックが得られず、pH調節剤として

利用する方法が主体であったが、本発明のセメント固化材はカルシウム系と異なり、しかもリン酸を含むpH緩衝作用のため低アルカリ領域で良好なフロックを形成し、このフロックは水中転化反応により、空気中では水を吐き出して乾燥する現象が起こり、従来不可能な有機汚泥の脱水ケイキを容易に得ることができる。この反応を利用すると、80%程度の有機汚泥脱水ケイキを60%程度の脱水ケイキとすることが可能で、容易に処理のできる水分量とすることが出来る。この現象は、22～32水塩の結晶水を有する本発明のセメント固化材水和物が8水塩になる現象を利用したもので、酸性領域またはpH8程度の弱アルカリ側でおこり、本発明のセメント固化材の添加量が少ない範囲のため、高強度範囲の高配合域では起こらない都合の良い条件がある。無機凝集剤としては、硫酸第一鉄、塩化第一鉄、ポリ塩化アルミニウムなどであり、添加量は汚泥に対し、0.5～5.0%である。高分子凝集剤とは、ポリアクリル酸アミド、ポリメタクリル酸・ポリアクリル酸アミド共重合体、マレイン酸ポリブタジエン共重合体などであり、0.001～0.5%を添加して使用する。

【0021】

本発明のセメント組成物は、ポルトランドセメントと同様にモルタルとして利用することができ、白化しないことから顔料を添加した場合は鮮やかな着色が行え、骨材を高配合すると骨材の色がよく艶色できる特徴があり、白色のため従来の白色セメントにない色彩を有する。JIS R-5201に準じた試験では凝結の始発は20℃でクエン酸0.3%添加で2.5時間、終結は3.3時間であり、フロー値は11.5と小さいが水量の増加につれてポルトランドセメントの様に直線的なフロー値の増加がない。28日強さは、曲げ強さ 3.2 N/mm^2 、圧縮強さ 24.6 N/mm^2 である。このセメントは、種々な骨材又は増量材と混合してpH10以下の配合物を作ることが可能で左官材料、吹き付け材、各種成型物などを作ることができ、pHが低いためEガラス繊維を使用したGRC成型物及びガラス骨材モルタルを作ることができる。

【0022】

本発明のセメント固化材コンクリートは、従来のコンクリート配合をそのままセメント置換したコンクリートが可能であり、6価クロム溶出がほとんどなくp

Hが9.8以下のため約3カ月で生物の付着が見られる。コンクリート標準示方書に準じたスランプはモルタルと同様に減水剤無添加では、スランプが低いが超減水剤を0.3程度添加すると同一の流動性を得られ、0スランプの水量近くでは 300 kg/m^3 で曲げ強さ 3.4 N/mm^2 、圧縮強さ 26.8 N/mm^2 の強度が得られる。収縮、クリープなどはほぼポルトランドセメントに近似し、コンクリート表面の白化がなく炭酸化を受けにくい特徴がある。しかし、鉄製型枠、鉄筋は発錆が起りやすく防錆処理が必要である。

【0023】

本発明のセメント固化材ソイルセメントは、従来の高硫酸塩セメント系固化剤もしくは高炉ソイルセメントと比較して、関東ロームなどのローム系土壌では1/3の添加量で同一強度が得られる利点があり、 10 kg/m^3 で 3.5 N/mm^2 が得られる。泥炭、黒ボク、重粘土、シルト、マサ土、火山灰、シラスなどをよく固化させることができる。深層土壌の白土、陶土、カオリンなどは上記関東ロームなどのローム系土壌の更に1/2の添加量で同一強度が得られる。真空土練機又はプレス成型による空気量を極度に抑制した本発明のセメント固化材ソイルセメントは、密度2.2、鉛筆硬度6H以上、曲げ強さ 23.4 N/mm^2 、圧縮強さ 121.4 N/mm^2 の高強度が得られ、土壌の色調がそのまま出せるため景観を損なうことのない成型物が得られる。このため、不焼成レンガ、人口石材、建材、ボード類、土壌コンクリート成型物などの2次製品が得られ、骨材を用いないか、粗骨材を使用しない砂を配合したソイルサンドコンクリートなどを作ることができ、農業土木上では、永久畦畔、防草畦畔、水路擁壁、護岸ブロックなどを現地の土壌から作ることが可能である。土質安定工法においては、深層攪拌が本発明のセメント固化材ソイルセメントで粉末又はスラリーで行え、現場土壌を利用した土柱を圧入する方法及び連続壁などを構築することができる。また表層改良においては表土に本発明のセメント固化材ソイルセメントをスタビライザー、バックホーなどで混合して、振動ローラー又はティブルコンパクターで展圧する工法で、水分を調整して塑性化した状態にすると土壌固化が容易に行うことができる。本発明のセメント固化材ソイルセメントは流動化剤を添加すれば現場の土で、シールドの裏込グラウト、更にはさまざまな土壌グラウト剤と

して利用でき、リン酸塩又は凝結促進剤、凝結遅延剤などを併用して瞬結又は遅結配合により多くの用途に適用できる性質があり、現場土壌を容易に顆粒状にすることができるため、暗渠、透水舗装、埋戻材を現場施工することが可能である。これらは、環境汚染性が極めて低く、粉碎すれば、土として基に戻すことが可能で環境を悪化することがない循環可能な素材である。

【0024】

本発明のセメント組成物は、各種の建設汚泥、下水汚泥、河川湖沼堆積汚泥を比較的少量でpHを9.5以下で固化させることができる。従来のセメント系固化材ではpHを抑制するには添加量が多くなりがちであり、添加量を低くすると固化できない場合が多く、海水、有機汚泥には限界があったが、本発明のセメント固化材は3～10%添加で建設汚泥、河川湖沼堆積汚泥を固化でき、下水汚泥は無機又は高分子凝集剤の併用で700%～200%の高含水汚泥を処理することができる。これらは先に無機又は高分子凝集剤で処理する前処理として従来消石灰を使用していたが水中の溶存アンモニヤを塩析する傾向があり、これを軽焼マグネシヤ又は水酸化マグネシウムを使用して中和処理し、これに凝集剤を添加してから、本発明のセメント固化材5%～30%を添加して攪拌してフロックと混合するとフロックを固化させ、弱アルカリ～弱酸性の条件で水中転化反応により結晶水として取り込んだ水を廃出させることができる。この反応は $Mg_3(P O_4)_2 \cdot 22H_2O \rightarrow Mg_3(P O_4)_2 \cdot 8H_2O$ のボビーライトにも見られるが、非化学等量的 $10(Mg_3(P O_4)_2) \cdot 22H_2O \sim 32H_2O \rightarrow 10(Mg_3(P O_4)_2) \cdot 8H_2O$ はより顕著な転化反応による。この脱水反応は従来物理的脱水を行うと、80%～120%が限界であった脱水率を60%台にすることができ、固化した汚泥は砂状で再び水中に戻しても汚泥にならない特徴がある。

【0025】

本発明のセメント固化材は、用途又は用法により配合組成もしくは添加剤を変更することで、各種の製品を作ることができ、主原料のMgOをマグネサイトのみならずMg含有鉱物にすることが可能で、ポルトランドセメントに近い量産性とコストを有している。従来の低アルカリセメントに比較して更にpHが低く、Eガラスの耐久性を阻害しないため、又環境を汚染しないセメント固化材であり

多くの工業的用途を有している。

【0026】

【実施例】

以下に実施例をもって具体的に本発明を詳細に説明する。

【0027】

【実施例1】

海水軽焼マグネシヤ（協和化学製）85重量部、重過リン酸石灰粉末10重量部、天然2型無水石膏5重量部、無水クエン酸0.5重量部をよく混合してセメント固化材を得た。JIS R 5201セメント試験方法に従い、これを520g取り、標準砂1560g、水312gをホバートミキサーで10分間混合して、フロー試験を行うと10.5～11.5のフロー値を得た。又同様に凝結試験を行うと始発3時間23分、終結4時間18分であった。更に一部を取り10gを100ccの純水で希釈してpH測定を行うと9.86であった。40mm×40mm×160mmの型枠に上記モルタルを流し込んで成型する。材令3日で圧縮強さ5.6N/mm²、材令7日圧縮強さ13.7N/mm²、材令28日圧縮強さ23.9N/mm²であった。安定性試験ではひび割れが発生しなかった。

【0028】

【実施例2】

試薬1級塩基性炭酸マグネシウム365重量部、カオリン25重量部、珪砂7.5重量部、酸化鉄8.0重量部を水80重量部で混合してケイキを作り、これを電気炉で1600度に6時間加熱して、クリーンカーを得る。この塊を冷却してボールミルで粉碎し、300メッシュ以下に篩分けし、本品100重量部に2水石膏4重量部、乾燥した重焼リン200メッシュ以下の粉末12重量部とグルコン酸ソーダ0.6重量部を加えてホバートミキサーで10分間混合してセメント固化材を得た。JIS R 5201セメント試験方法に従い、これを520g取り、標準砂1560g、水312gをホバートミキサーで10分間混合して、フロー試験を行うと14.5～15.5のフロー値を得た。又同様に凝結試験を行うと始発4時間36分、終結5時間32分であった。更に一部を取り10gを

100ccの純水で希釈してpH測定を行うと8.5であった。40mm×40mm×160mmの型枠に上記モルタルを流し込んで成型する。材令3日で圧縮強さ 6.4 N/mm^2 、材令7日圧縮強さ 15.3 N/mm^2 、材令28日圧縮強さ 26.4 N/mm^2 であった。安定性試験ではひび割れが発生しなかった。

【0029】

[実施例3]

試薬1級塩基性炭酸マグネシウム182重量部、粉末蛇紋岩80重量部、カオリン25重量部、酸化鉄8.0重量部を水60重量部で混合してケイキを作り、これを電気炉で1600度に6時間加熱して、クリーンカーを得る。この塊を冷却してボールミルで粉碎し、300メッシュ以下に篩分けし、本品100重量部に2水石膏4重量部、乾燥した重焼リン200メッシュ以下の粉末12重量部と2-ケトグルタル酸ソーダ0.3重量部を加えてホバートミキサーで10分間混合してセメント固化材を得た。JIS R 5201セメント試験方法に従い、これを520g取り、標準砂1560g、水312gをホバートミキサーで10分間混合してフロー試験を行うと14.5~15.5のフロー値を得た。又同様に凝結試験を行うと始発4時間56分、終結5時間42分であった。更に一部を取り10gを100ccの純水で希釈してpH測定を行うと8.4であった。40mm×40mm×160mmの型枠に上記モルタルを流し込んで成型する。材令3日で圧縮強さ 5.4 N/mm^2 、材令7日圧縮強さ 13.6 N/mm^2 、材令28日圧縮強さ 23.8 N/mm^2 であった。安定性試験ではひび割れが発生しなかった。

【0030】

[実施例4]

海水軽焼マグネシヤ（協和化学製）400重量部、試薬1級アルミナ1000重量部、酸化第二鉄17重量部を水35重量部で練り、10φの塊状として白金坩堝に入れて、1400度で6時間焼成する。冷却後にこれをボールミルで粉碎して200メッシュ以下として、このうち100重量部、過リン酸石灰15重量部、2水石膏3重量部、無水クエン酸0.5重量部を混合してセメント固化材を得た。JIS R 5201セメント試験方法に従い、これを520g取り、標準

砂1560g、水312gをホバートミキサーで10分間混合して、フロー試験を行うと18.5～19.5のフロー値を得た。又同様に凝結試験を行うと始発2時間56分、終結3時間32分であった。更に一部を取り10gを100ccの純水で希釈してpH測定を行うと9.4であった。40mm×40mm×160mmの型枠に上記モルタルを流し込んで成型する。材令3日で圧縮強さ15.3N/mm²、材令7日圧縮強さ23.7N/mm²、材令28日圧縮強さ34.2N/mm²であった。安定性試験ではひび割れが発生しなかった。

【0031】

[実施例5]

アルミドロス（金属Al；47%、アルミナ；43%、その他窒化アルミ、亜鉛等；9%）100重量部にマグネシウムドロス（金属Mg；51%、MgO；45%、その他Mn、銅、亜鉛等；4%）140重量部及び粉末蛇紋岩10重量部、水10重量部を混合して反応させ、24時間後にブリケットに成型して、電気炉で1750℃で熔融し、急冷してボールミルで400メッシュに粉碎して、ペリクレス組成のマグネシウムアルミネートを得る。この粉末100重量部に、メタリン酸マグネシウム粉末5重量部とクエン酸3重量部と水65重量部を加えて、ホバートミキサーで10分間混合して、フロー試験を行うと19.0～20.5のフロー値を得た。又同様に凝結試験を行うと始発4時間20分、終結4時間38分であった。更に一部を取り10gを100ccの純水で希釈してpH測定を行うと8.5であった。40mm×40mm×160mmの型枠に上記モルタルを流し込んで成型する。材令3日で圧縮強さ14.2N/mm²、材令7日圧縮強さ24.2N/mm²、材令28日圧縮強さ28.9N/mm²であった。安定性試験ではひび割れが発生しなかった。

【0032】

[実施例6]

中国産軽焼マグネシヤ（遼寧省製）85重量部（200メッシュ以下）、重焼リン酸粉末10重量部、半水石膏5重量部、無水クエン酸0.5重量部をよく混合してセメント固化材を得た。JIS R 5201セメント試験方法に従い、これを520g取り、標準砂1560g、水312gをホバートミキサーで10分

間混合して、フロー試験を行うと11.0～11.5のフロー値を得た。又同様に凝結試験を行うと始発3時間28分、終結4時間30分であった。更に一部を取り10gを100ccの純水で希釈してpH測定を行うと9.98であった。40mm×40mm×160mmの型枠に上記モルタルを流し込んで成型する、材令3日で圧縮強さ4.3N/mm²、材令7日圧縮強さ14.2N/mm²、材令28日圧縮強さ20.2N/mm²であった。安定性試験ではひび割れが発生しなかった。

【0033】

[実施例7]

中国産軽焼マグネシヤ（遼寧省製）85重量部（200メッシュ以下）、熔リン酸粉末25重量部、半水石膏5重量部、無水クエン酸5重量部をよく混合してセメント固化材を得た。JIS R 5201セメント試験方法に従い、これを520g取り、標準砂1560g、水312gをホバートミキサーで10分間混合して、フロー試験を行うと12.0～12.3のフロー値を得た。又同様に凝結試験を行うと始発23時間30分、終結32時間56分であった。更に一部を取り10gを100ccの純水で希釈してpH測定を行うと10.96であった。40mm×40mm×160mmの型枠に上記モルタルを流し込んで成型する。材令3日で圧縮強さ1.2N/mm²、材令7日圧縮強さ4.6N/mm²、材令28日圧縮強さ10.2N/mm²、材令35日圧縮強さ21.5N/mm²であった。安定性試験ではひび割れが発生しなかった。

【0034】

[実施例8]

中国産軽焼マグネシヤ（遼寧省製）85重量部（200メッシュ以下）、熔リン酸粉末20重量部、半水石膏5重量部、無水クエン酸7重量部をよく混合してセメント固化材を得た。JIS R 5201セメント試験方法に従い、これを520g取り、標準砂1560g、水312gをホバートミキサーで10分間混合して、フロー試験を行うと12.0～13.7のフロー値を得た。又同様に凝結試験を行うと始発96時間30分、終結131時間15分であった。更に一部を取り10gを100ccの純水で希釈してpH測定を行うと10.98であった。

。40mm×40mm×160mmの型枠に上記モルタルを流し込んで成型する。材令3日で圧縮強さ0、材令7日圧縮強さ0.6N/mm²、材令28日圧縮強さ80.8N/mm²、材令35日圧縮強さ20.5N/mm²であった。安定性試験ではひび割れが発生しなかった。

【0035】

【実施例9】

中国産軽焼マグネシヤ（遼寧省製）85重量部（200メッシュ以下）、メタリン酸マグネシウム粉末5重量部、無水石膏5重量部、無水クエン酸0.01重量部をよく混合してセメント固化材を得た。JIS R 5201セメント試験方法に従い、これを520g取り、標準砂1560g、水312gをホバートミキサーで10分間混合して、フロー試験を行うと14.0～15.7のフロー値を得た。又同様に凝結試験を行うと始発4時間25分、終結4時間57分であった。更に一部を取り10gを100ccの純水で希釈してpH測定を行うと9.8であった。40mm×40mm×160mmの型枠に上記モルタルを流し込んで成型する。材令3日で圧縮強さ7.6N/mm²、材令7日圧縮強さ14.3N/mm²、材令28日圧縮強さ26.4N/mm²であった。安定性試験ではひび割れが発生しなかった。

【0036】

【実施例10】

実施例1のセメント固化材300kg/m³、川砂900kg/m³、砂利1450kg/m³、水210kg/m³、マイティー216kg/m³をコンクリートミキサーで混練りし、スランプ58、空気量5%のコンクリートを得た。このコンクリートを、100φ×200mmの型枠に流し込んで湿度60%、20℃で養生する。材令7日で一軸圧縮強度9.8N/mm²、材令28日では24.3N/mm²であった。更に本配合コンクリートに焼成カオリン50kg/m³を添加し、水220kg/m³、マイティー217kg/m³とすると、スランプ52、空気量4.6%のコンクリートを得た。材令7日で一軸圧縮強度13.4N/mm²、材令28日では26.7N/mm²であり、このコンクリート面は耐摩耗性がよく平滑である。

【0037】

〔実施例11〕

実施例2のセメント固化材 300 kg/m^3 、川砂 900 kg/m^3 、砂利 1450 kg/m^3 、水 210 kg/m^3 、マイティー 1509 kg/m^3 をコンクリートミキサーで混練りし、スランプ53、空気量5%のコンクリートを得た。このコンクリートを、 $100\phi\times 200\text{ mm}$ の型枠に流し込んで湿度60%、 20°C で養生する。材令7日で一軸圧縮強度 19.8 N/mm^2 、材令28日では 27.5 N/mm^2 であった。

【0038】

〔実施例12〕

中国産軽焼マグネシヤ（遼寧省製）85重量部（200メッシュ以下）、重焼リン酸粉末12重量部、半水石膏5重量部、無水クエン酸1重量部をよく混合してセメント固化材を得た。このセメント固化材30重量部、5号珪砂30重量部、関東ローム70重量部に水65重量部を加えて、ホバートミキサーで20分間混合して、 $50\phi\times 100\text{ mm}$ の型枠に突き棒を用いて突き込み成型する。凝結は始発2時間30分、終結3時間15分であった。一部を取り10gを100ccの純水で希釈してpH測定を行うと9.8であった。材令3日で圧縮強さ 0.22 N/mm^2 、材令7日圧縮強さ 0.46 N/mm^2 、材令28日圧縮強さ 17.2 N/mm^2 、材令35日圧縮強さ 21.7 N/mm^2 であった。比重は2.1である。

この配合組成のセメント固化材30重量部、5号珪砂30重量部、関東ローム70重量部に電化ES 3重量部、水65重量部を加えたものは、凝結は始発時間34分、終結48分であった。一部を取り10gを100ccの純水で希釈してpH測定を行うと10.2であった。材令3日で圧縮強さ 0.32 N/mm^2 、材令7日圧縮強さ 0.66 N/mm^2 、材令28日圧縮強さ 23.2 N/mm^2 、材令35日圧縮強さ 26.5 N/mm^2 であった。比重は2.1である。

【0039】

〔実施例13〕

中国産軽焼マグネシヤ（遼寧省製）85重量部（200メッシュ以下）、重過

リン酸石灰粉末10重量部、半水石膏5重量部、無水クエン酸1重量部をよく混合してセメント固化材を得た。このセメント固化材30重量部、5号珪砂30重量部、関東ローム70重量部に水60重量部を加えて、ホバートミキサーで20分間混合して、 $50\phi \times 100\text{mm}$ の型枠に突き棒を用いて突き込み、更に 10kg/cm^2 の圧力で成型する。凝結は始発2時間121分、終結2時間38分であった。一部を取り10gを100ccの純水で希釈してpH測定を行うと9.6であった。材令3日で圧縮強さ 3.2N/mm^2 、材令7日圧縮強さ 5.68N/mm^2 、材令28日圧縮強さ 27.2N/mm^2 であった。比重は2.3、鉛筆硬度6である。

【0040】

[実施例14]

中国産軽焼マグネシヤ（遼寧省製）80重量部（200メッシュ以下）、重焼リン酸粉末10重量部、半水石膏5重量部、無水クエン酸0.5重量部をよく混合してセメント固化材を得た。このセメント固化材10重量部、酸性白土90重量部、水65重量部をホバートミキサーで20分間混合して、 $50\phi \times 100\text{mm}$ の型枠に突き棒を用いて突き込み、更に 10kg/cm^2 の圧力で成型する。凝結は始発3時間20分、終結3時間45分であった。一部を取り10gを100ccの純水で希釈してpH測定を行うと9.8であった。材令3日で圧縮強さ 0.28N/mm^2 、材令7日圧縮強さ 0.48N/mm^2 、材令28日圧縮強さ 12.2N/mm^2 であった。比重は2.0、鉛筆硬度4である。

【0041】

[実施例15]

実施例2のセメント固化材10重量部、関東ローム90重量部に水60重量部を加えて、ホバートミキサーで20分間混合して、 $50\phi \times 100\text{mm}$ の型枠に突き棒を用いて突き込み、更に 10kg/cm^2 の圧力で成型する。凝結は始発4時間26分、終結5時間12分であった。一部を取り10gを100ccの純水で希釈してpH測定を行うと8.4であった。材令3日で圧縮強さ 0.14N/mm^2 、材令7日圧縮強さ 0.26N/mm^2 、材令28日圧縮強さ 0.40N/mm^2 であった。比重は1.74、鉛筆硬度2である。

【0042】

【実施例16】

実施例1のセメント固化材10重量部、関東ローム含水率170%（比重1.31）90重量部をホバートミキサーで10分間混合して、 $50\phi \times 100\text{mm}$ の型枠に突き棒を用いて突き込み成型する。この内10gを100ccの純水で希釈してpH測定を行うと9.8であった。材令7日圧縮強さ 0.25N/mm^2 、材令28日圧縮強さ 0.61N/mm^2 であった。

【0043】

【実施例17】

実施例1のセメント固化材10重量部、関東ローム含水率105%（比重1.41）90重量部をホバートミキサーで10分間混合して、 $50\phi \times 100\text{mm}$ の型枠に突き棒を用いて突き込み成型する。この内10gを100ccの純水で希釈してpH測定を行うと9.8であった。材令7日圧縮強さ 1.65N/mm^2 、材令28日圧縮強さ 2.08N/mm^2 であった。

【0044】

【実施例18】

実施例1のセメント固化材10重量部、シルト含水率60%（比重1.64）90重量部をホバートミキサーで10分間混合して、 $50\phi \times 100\text{mm}$ の型枠に突き棒を用いて突き込み成型する。この内10gを100ccの純水で希釈してpH測定を行うと9.9であった。材令7日圧縮強さ 0.26N/mm^2 、材令28日圧縮強さ 0.50N/mm^2 であった。

【0045】

【実施例19】

実施例1のセメント固化材10重量部、マサ土（含水率180%、比重1.34）90重量部をホバートミキサーで10分間混合して、 $50\phi \times 100\text{mm}$ の型枠に突き棒を用いて突き込み成型する。この内10gを100ccの純水で希釈してpH測定を行うと8.9であった。材令7日圧縮強さ 0.11N/mm^2 、材令28日圧縮強さ 0.340N/mm^2 であった。

【0046】

【実施例20】

実施例4のセメント固化材15重量部、有機汚泥含水率400%（比重1.12）85重量部をホバートミキサーで10分間混合して、50φ×100mmの型枠に流し込み成型する。この内10gを100ccの純水で希釈してpH測定を行うと8.4であった。材令7日圧縮強さ0.03N/mm²、材令28日圧縮強さ0.08N/mm²であった。

【0047】

【実施例21】

実施例5のセメント固化材30重量部、関東ローム70重量部、炭粉末50重量部、水60重量部をホバートミキサーで25分間混合して、顆粒状炭入り土壌を得た。この顆粒状炭入り土壌10gを100ccの純水に浸漬してpH測定を行うと9.3であった。50φ×100mmの型枠に充填して圧縮試験を行うと材令7日圧縮強さ0.16N/mm²、材令28日圧縮強さ0.36N/mm²、空隙率は37%である。

【0048】

【実施例22】

実施例2のセメント固化材30重量部、三宅島火山灰70重量部、水50重量部をホバートミキサーで10分間混合して、40mm×40mm×160mmのモルタルバー型枠に突き棒を用いて突き込み成型する。この内10gを100ccの純水で希釈してpH測定を行うと8.5であった。材令7日圧縮強さ1.61N/mm²、材令28日圧縮強さ25.6N/mm²であった。

【0049】

【実施例23】

実施例1～実施例6のセメント固化材からの6価クロム溶出量を測定した結果を表1に示す。

【0050】

環境庁告示第46号の土壌汚染にかかわる環境基準に準拠した

DC法＝ジフェニールカルバジット吸光法による

IPC(T-Cr)＝IPCによるトータル、クロム量

【0051】

【表1】

固化材	Cr ⁺⁶ 溶出量	
	DC法	IPC(T-Cr)
実施例1	<0.02	<0.02
実施例2	<0.02	<0.02
実施例3	<0.02	<0.02
実施例4	<0.02	<0.02
実施例5	<0.02	<0.02
実施例6	<0.02	<0.02

【0052】

【実施例24】

実施例1～実施例6のセメント固化材10重量部を用いて、関東ローム（含水率60%）を固化させた成型物を環境庁告示第46号の土壤汚染にかかわる環境基準に準拠し溶出試験を行った。

【0053】

【表2】

		Cr ⁺⁶ 溶出量			
材 令		14日		28日	
固化材	添加量	DC法	IPC(T-Cr)	DC法	IPC(T-Cr)
実施例1	10	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
実施例2	10	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
実施例3	10	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
実施例4	10	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
実施例5	10	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
実施例6	10	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02

【0054】

この数値は、Cr⁺⁶の検出限界であり、溶出、含有共環境基準内である。

【0055】

【実施例25】

実施例3のセメント固化材30重量部、三宅島火山灰70重量部、焼成ボーキサイト5重量部、水53重量部をホバートミキサーで10分間混合して、40mm×40mm×160mmのモルタルバー型枠に突き棒を用いて突き込み成型する。この内10gを100ccの純水で希釈してpH測定を行うと8.5であった。凝結始発時間は焼成ボーキサイト無添加では3時間45分であったが、添加物は2時間54分で材令7日圧縮強さ1.84N/mm²、材令28日圧縮強さ26.2N/mm²であった。

【0056】

【実施例26】

有機汚泥含水率400%（比重1.12）1000ccに、アコフロックB-1（ポリアクリル酸・ポリアクリルアミド共重合体）0.001gを水に溶解して加え、実施例4のセメント固化材150重量部をホバートミキサーで10分間混合して、50φ×100mmの型枠に流し込み成型する。この内10gを100

ccの純水で希釈してpH測定を行うと8.2であった。材令7日圧縮強さ0.02N/mm²、材令28日圧縮強さ0.11N/mm²である。この固化物を空气中に放置すると脱水が起こり、重量286gが14日後に57.2gに減少し、水中に浸漬しても砂状で汚泥化しない。

【0057】

〔実施例27〕

下水活性汚泥含水率600%（比重1.04）1000ccにMgO 8gをもって中和し、アコフロックA-3（ポリアクリル酸・ポリアクリルアミド共重合体）0.005g水溶液を添加し、実施例4のセメント固化材50重量部を加えてよくかきまぜる。4時間放置してフロックを形成させ、上澄み水を除去してフィルタープレスで濾過すると脱水ケイキは含水率64%になった。尚、石灰中ではアンモニアガスが発生したが、MgO中和ではアンモニアガスの発生がなく、脱水ケイキの臭気がほとんど感じられなかった。

【0058】

〔実施例28〕

下水活性汚泥含水率600%（比重1.04）1000ccにMgO 8gをもって中和し、硫酸アルミニウム4.5g水溶液を添加し、実施例4のセメント固化材150重量部を加えてよくかきまぜる。4時間放置してフロックを形成させ、上澄み水を除去してフィルタープレスで濾過すると脱水ケイキは含水率52%になった。尚、排水中のアンモニア量は、ガスが発生したが、MgO中和ではアンモニアガスの発生がなく、脱水ケイキの臭気がほとんど感じられなかった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 弱アルカリ性で広範囲の土壌を固化させることが可能で、生物的環境に適用可能な新規セメントを提供する。

【解決手段】 珪酸、アルミナ、酸化鉄の何れか1種以上を5～25重量%含む酸化マグネシウム100重量部に対し、リン酸塩3～35重量部、石膏2～30重量部及びオキシカルボン酸又はケトカルボン酸0.005～7重量部を配合したセメント組成物。

【選択図】 なし

特2001-036285

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[391027136]

1. 変更年月日	1991年 3月 8日
[変更理由]	新規登録
住 所	茨城県つくば市観音台2丁目1番2号
氏 名	農林水産省農業工学研究所長

特2001-036285

出願人履歴情報

識別番号 [000221672]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	埼玉県幸手市大字幸手3826番地3
氏 名	東武化学株式会社